

EP 28363

7



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Gebrauchsmuster**
10 **DE 298 21 541 U 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 06 D 5/06

21	Aktenzeichen:	298 21 541.1
22	Anmeldetag:	2. 12. 98
47	Eintragungstag:	18. 2. 99
43	Bekanntmachung im Patentblatt:	1. 4. 99

DE 298 21 541 U 1

73	Inhaber:	TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG, 84544 Aschau, DE
74	Vertreter:	Prinz und Kollegen, 81241 München

Rechercheantrag gem. § 7 Abs. 1 GbmG ist gestellt

54 Azidfreie, gaserzeugende Zusammensetzung

DE 298 21 541 U 1

1. Dezember 1998

TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG
Wernher-von-Braun-Straße 1
D-84544 Aschau am Inn

5

Unser Zeichen: T 8796 DE
WS/bra

10

Azidfreie, gaserzeugende Zusammensetzung

15

Die vorliegende Erfindung betrifft eine azidfreie, gaserzeugende Zusammensetzung, insbesondere zur Verwendung in Sicherheitseinrichtungen für Kraftfahrzeuge.

20

Gaserzeugende Zusammensetzungen, die in Sicherheitseinrichtungen für Kraftfahrzeuge verwendet werden, bestehen meist aus einem Brennstoff auf der Grundlage von Natriumazid sowie einem Oxidationsmittel. Aufgrund der Toxizität von Natriumazid wurde aber schon frühzeitig damit begonnen, nach Alternativen zu den azid-haltigen gaserzeugenden Gemischen zu suchen.

25

Die US-A-5 608 183 beschreibt ein gaserzeugendes Gemisch, welches zwischen etwa 30 und 85 Gew.-% eines Brennstoffs und zwischen etwa 15 und etwa 70 Gew.-% eines Oxidationsmittels enthält. Wenigstens 60 Gew.-% des Brennstoffs bestehen aus dem Nitrat eines sauren Polyamins oder eines C₂-C₃-Alkyldiamins, wie beispielsweise den Nitraten von Harnstoff, Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin, Semicarbazid, Äthylendiamin, 1,3-Propandiamin oder 1,2-Propandiamin, oder deren Mischungen. Das Oxidationsmittel umfaßt wenigstens 60 Gew.-% basisches Kupfernitrat und/oder Kobalttriamintrinitrat. Die Verarbeitung des Gemischs erfolgt in einem Naßprozess.

30

35

Das aus der US-A-5 608 183 bekannte gaserzeugende Gemisch weist allerdings eine unzureichende Anzündwilligkeit sowie eine zu niedrige Abbrandgeschwindigkeit auf. Aufgrund des hohen Anteils an basischem

Kupfernitrat ist zudem ein erhöhter Anteil an toxischen Gasen im freigesetzten Gasgemisch feststellbar. Die Verarbeitung des Gemischs in einem Naßprozess erfordert zusätzliche Trocknungsstufen und ist daher kostenintensiv.

5

Das deutsche Gebrauchsmuster Nr. 298 06 504 stellt eine gaserzeugende Zusammensetzung bereit, die ein aus mindestens zwei Komponenten bestehendes Brennstoffgemisch in einem Anteil von 20 bis 60 Gew.-% und ein aus mindestens drei Komponenten bestehendes Oxidatorgemisch in einem Anteil von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, umfaßt. Das Brennstoffgemisch der bekannten Zusammensetzung ist aus 5 bis 95 Gew.-% einer Guanidinverbindung, 5 bis 95 Gew.-% einer heterozyklischen organischen Säure, beispielsweise Cynursäure, sowie 0 bis 20 Gew.-% weiteren Brennstoffen zusammengesetzt.

15 Das Oxidatorgemisch der bekannten Zusammensetzung besteht aus einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden in einem Anteil von 20 bis 70 Gew.-% sowie 10 bis 50 Gew.-% basischem Kupfernitrat und 2 bis 30 Gew.-% Metallchlorat, Metallperchlorat, Ammoniumperchlorat, Alkalinitrat, Erdalkalinitrat oder deren Mischungen.

20

Die Verwendung eines zusätzlichen Brennstoffs, wie beispielsweise Cynursäure, in einem Anteil von mehr als 5% hat jedoch eine deutlich verringerte Abbrandgeschwindigkeit der Zusammensetzung zur Folge. Die Zusammensetzung ist daher für den Einsatz in Gasgeneratoren für die

25 Fahrerseite ungeeignet, in denen wegen der kürzeren Distanz zwischen dem Fahrzeuginsassen und den Fahrzeugeinbauten hohe Abbrandgeschwindigkeiten bevorzugt werden. Da die zusätzlich verwendeten Brennstoffe eine niedrigere Sauerstoffbilanz als Guanidinnitrat aufweisen, muß außerdem ein höherer Anteil an Oxidator zur Ausbalanzierung des Gemisches und zum Erzielen einer optimalen Schadgasemission verwendet werden.

30 Der höhere Oxidatoranteil führt aber zu einem erhöhten Feststoffanteil im Gasgemisch und damit zu einem erhöhten Partikelaustritt.

35

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an verbesserten azidfreien, gaserzeugenden Zusammensetzungen zur Verwendung in Sicherheitseinrichtungen für Kraftfahrzeuge, mit denen eine hohe Abbrandgeschwindigkeit bei gleichzeitig niedrigem Partikelaustritt erzielt werden kann.

Die vorliegende Erfindung stellt eine derartige Zusammensetzung bereit, die einen aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden Brennstoff in einem Anteil von 20 bis 60 Gew.-% und ein aus mindestens drei Komponenten bestehendes Oxidatorgemisch in einem Anteil von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, umfaßt. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff aus einer Guanidinverbindung in einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% und einer weiteren Brennstoffkomponente in einem Anteil von 0 bis weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Brennstoff, besteht. Ferner besteht das Oxidatorgemisch aus einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden in einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-%, basischem Kupferniträt in einem Anteil von 0 bis 50 Gew.-%, Metallchlorat, Metallperchlorat, Ammoniumperchlorat oder deren Mischungen in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% und Alkalinitrat, Erdalkalinitrat oder deren Mischungen in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Oxidatorgemisch.

Als Guanidinverbindung werden bevorzugt Guanidincarbonat, Guanidinnitrat, Guanidinperchlorat, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Nitroguanidin oder deren Mischungen verwendet.

Die weitere Brennstoffkomponente ist bevorzugt eine organische Verbindung, die eine Sauerstoffbilanz von mehr als -90 % aufweist. Besonders bevorzugt werden als weitere Brennstoffkomponente Cyanursäure, Harnstoff, Oxamid, Urazol, Alloxan, Alloxantin und Parabansäure oder deren Mischungen eingesetzt.

Unter der "Sauerstoffbilanz" ist diejenige Sauerstoffmenge in Gewichtsprozent zu verstehen, die bei vollständiger Umsetzung einer Verbindung oder eines Gemischs zu CO_2 , H_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , etc. frei wird (O_2 -Überbilanzierung). Reicht der vorhandene Sauerstoff hierzu nicht aus, so wird die zum vollständigen Umsatz notwendige Fehlmeng mit negativen Vorzeichen angegeben (O_2 -Unterbilanzierung).

Das als Bestandteil des Oxidatorgemischs vorhandene Übergangsmetalloxid kann aus der aus Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sein.

Die Zusammensetzung kann ferner übliche Verarbeitungshilfen in einem Anteil von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten, wobei die Verarbeitungshilfen bevorzugt aus der aus den Rieselhilfen, Preßhilfsmitteln und/oder Gleitmitteln bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus 30 bis 60 Gew.-% Guanidinnitrat, 0 bis 3,15 Gew.-% Cyanursäure, 15 bis 30 Gew.-% CuO, 15 bis 30 Gew.-% basischem Kupfernitrat, 1 bis 5 Gew.-% Ammoniumperchlorat und 1 bis 5 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalimetallnitrat, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich gegenüber den bisher bekannten Gemischen durch ein verbessertes Abbrandverhalten, und insbesondere durch einen äußerst niedrigen Partikelaustritt in Kombination mit einer hohen Abbrandgeschwindigkeit, aus. Sie sind damit besonders geeignet für die Verwendung in Fahrerairbagsystemen. Das verbesserte Abbrandverhalten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird durch die Verwendung von mindestens einer organischen Verbindung aus der Gruppe der Guanidinverbindungen als Brennstoff begünstigt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Guanidinnitrat wegen seiner günstigen Sauerstoffbilanz von - 26,2%. Im Vergleich mit anderen organischen Verbindungen oder deren Gemischen mit Guanidinnitrat wird somit zur Ausbalanzierung des Gemischs weniger Oxidator benötigt. Durch diese Maßnahme wird daher bereits ein geringerer Partikelaustritt erreicht.

Bekannt ist, daß der Zusatz von weiteren Brennstoffkomponenten, wie beispielsweise Cyanursäure, zu den Guanidinverbindungen einen günstigen Einfluß auf die Kohlenmonoxid- und NO_x-Anteile im freigesetzten Heißgas ausübt. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß der Anteil an weiteren Brennstoffkomponenten unterhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Brennstoff, gehalten werden muß, um die Abbrandgeschwindigkeit ausreichend hoch zu halten und gleichzeitig den Partikelaustritt zu minimieren. Höhere Anteile an weiteren Brennstoffkomponenten haben eine unzulässige Verringerung der Abbrandgeschwindigkeit und Erhöhung der emittierten Partikelmenge zur Folge. Je nach



den an die gaserzeugende Zusammensetzung gestellten Anforderungen kann auf den Zusatz der weiteren Brennstoffkomponente auch ganz verzichtet werden.

- 5 Der Anteil an basischem Kupfernitrat im Oxidatorgemisch sollte auf jeden Fall höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Oxidatorgemisch, betragen. Neben einer hohen Abbrandgeschwindigkeit und äußerst niedrigen Kohlenmonoxid- und NO_x -Emissionen werden so eine gute Anzündwilligkeit des Gemischs sowie eine ausgezeichnete Rückhaltefähigkeit hinsichtlich
10 der festen Verbrennungsrückstände erreicht. Ein höherer Anteil an basischem Kupfernitrat ist unerwünscht, da hierdurch insbesondere die NO_x -Anteile im Gas unzulässig ansteigen würden.

- 15 Ein gemäß der Erfindung besonders bevorzugtes gaserzeugendes Gemisch besteht aus 40 bis 55 Gew.-% Guanidinnitrat, 0 bis 2,9 Gew.-% Cyanursäure, jeweils 15 bis 30 Gew.-% Kupferoxid und basischem Kupfernitrat sowie jeweils 1 bis 5 Gew.-% Ammoniumperchlorat und Alkali- oder Erdalkalimetallnitrat. Diese Zusammensetzung gewährleistet aufgrund des
20 geringen Anteils an Cyanursäure eine für Fahrerairbagsysteme ausreichende Abbrandgeschwindigkeit. Das gleichzeitige Vorhandensein von Ammoniumperchlorat und Alkali- bzw. Erdalkalimetallnitrat in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 (Alkali) bzw. 2:1 (Erdalkali) hat sich als besonders günstig für eine weitere Reduktion des Partikelaustritts erwiesen, da durch diese Kombination verglichen mit Mischungen der
25 anderen Oxidatoren, zur Erzielung gleicher Oxidationsäquivalente, die geringsten Mengen an festen Verbrennungsrückständen erzeugt werden. Gleichzeitig wird das Entstehen von HCl als toxischem Verbrennungsprodukt verhindert. Der Zusatz von geringen Mengen an Ammoniumperchlorat und Metallnitrat hat zudem einen günstigen Einfluß auf die Abbrandge-
30 schwindigkeit.

- Die Erfindung wird nachfolgend anhand von besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen beschrieben, welche jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

35

Ausführungsbeispiel 1

473 g mikronisiertes Guanidinnitrat, 20 g gemahlene Cyanursäure, je

231 g Kupferoxid und basisches Kupfernitrat sowie 26 g Ammoniumperchlorat und 19 g Natriumnitrat wurden gemeinsam in eine Kugelmühle eingewogen, drei Stunden lang gemahlen und miteinander vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde ohne weitere Verarbeitungsschritte direkt zu Tabletten verpreßt. Testversuche ergaben eine sehr gute Anzündwilligkeit bei einer Abbrandgeschwindigkeit von 17 mm/s. Der Feststoffanteil im freigesetzten Gasgemisch betrug 1,7%.

Ausführungsbeispiel 2

493 g mikronisiertes Guanidinnitrat, je 231 g Kupferoxid und basisches Kupfernitrat sowie 26 g Ammoniumperchlorat und 19 g Natriumnitrat wurden gemeinsam in eine Kugelmühle eingewogen. Zum Ansatz wurden noch 5 g Calciumstearat zugefügt und wie im Ausführungsbeispiel 1 aufgearbeitet. Beim Beschuß der erhaltenen Tabletten ergab sich eine gute Anzündwilligkeit und eine Abbrandgeschwindigkeit von 17 mm/s, bei einem Feststoffanteil im erzeugten Gas von 1,8%. Der NO_x-Gehalt des erzeugten Gases, gemessen in einer 60 l-Testkanne, betrug 550 ppm.

Vergleichsbeispiel 1

29,5 g mikronisiertes Guanidinnitrat, 12,8 g Cyanursäure, jeweils 25,65 g Kupferoxid und basisches Kupfernitrat sowie 6,4 g Kaliumperchlorat wurden, wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben, in einer Kugelmühle vermischt und zu Tabletten verpreßt. Das Gemisch zeigte in Testversuchen eine nur mäßige Anzündwilligkeit, die Abbrandgeschwindigkeit betrug 10 mm/s. Der Feststoffanteil im Gasgemisch betrug 3,1%. Der in einer 60 l-Testkanne bestimmte NO_x-Gehalt lag bei 550 ppm.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Gemisch aus 47,1 Teilen Guanidinnitrat und 52,9 Teilen basischem Kupfernitrat wurde nach der in Beispiel 1 der US-A-5 608 183 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Gemisch zeigte eine schlechte Anzündwilligkeit und eine nur geringe Abbrandgeschwindigkeit. Der in der Testkanne gemessene NO_x-Anteil des erzeugten Gases betrug 1300 ppm.

1. Dezember 1998

5 TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG
Wernher-von-Braun-Straße 1
D-84544 Aschau am Inn

10 Unser Zeichen: T 8796 DE
WS/bra

Schutzansprüche

- 15 1. Azidfreie gaserzeugende Zusammensetzung, insbesondere zur Verwendung in Sicherheitseinrichtungen für Kraftfahrzeuge, mit einem aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden Brennstoff in einem Anteil von 20 bis 60 Gew.-% und einem aus mindestens drei Komponenten bestehenden Oxidatorgemisch in einem Anteil von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff aus einer Guanidinverbindung in einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% und einer weiteren Brennstoffkomponente in einem Anteil von 0 bis weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Brennstoff, besteht, und daß das Oxidatorgemisch aus einem oder mehreren
- 20 Übergangsmetalloxiden in einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-%, basischem Kupfernitrat in einem Anteil von 0 bis 50 Gew.-%, Metallchlorat, Metallperchlorat, Ammoniumperchlorat oder deren Mischungen in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% und Alkalinitrat, Erdalkalinitrat oder deren Mischungen in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf
- 25 das Oxidatorgemisch, besteht.
- 30 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Guanidinverbindung ausgewählt ist aus der aus Guanidincarbonat, Guanidinnitrat, Guanidinperchlorat, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Nitroguanidin oder deren Mischungen bestehenden Gruppe.
- 35

00.12.99

- 2 -

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Brennstoffkomponente eine organische Verbindung ist, die eine Sauerstoffbilanz von mehr als -90 % aufweist.
- 5 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Brennstoffkomponente ausgewählt ist aus der aus Cyanursäure, Harnstoff, Oxamid, Urazol, Alloxan, Alloxantin und Parabansäure oder deren Mischungen bestehenden Gruppe.
- 10 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der aus Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O oder deren Mischungen bestehenden Gruppe.
- 15 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ferner gekennzeichnet durch Verarbeitungshilfen in einem Anteil von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, wobei die Verarbeitungshilfen aus der aus den Rieselhilfen, Preßhilfsmitteln und/oder Gleitmitteln bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
- 20 7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bestehend aus 30 bis 60 Gew.-% Guanidinnitrat, 0 bis 3,15 Gew.-% Cyanursäure, 15 bis 30 Gew.-% CuO , 15 bis 30 Gew.-% basischem Kupfernitrat, 1 bis 5 Gew.-% Ammoniumperchlorat und 1 bis 5 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalimetallnitrat,
- 25 jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.